Энтропия идеального газа

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \begin{cases} \text{Изотермический процесс } T = \text{const} & \Delta S = \dfrac{Q}{T} \\ \text{Адиабатический процесс } \delta Q = 0 & S = \text{const} \end{cases}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} \qquad \left(dU = C_V dT \right) \Rightarrow$$

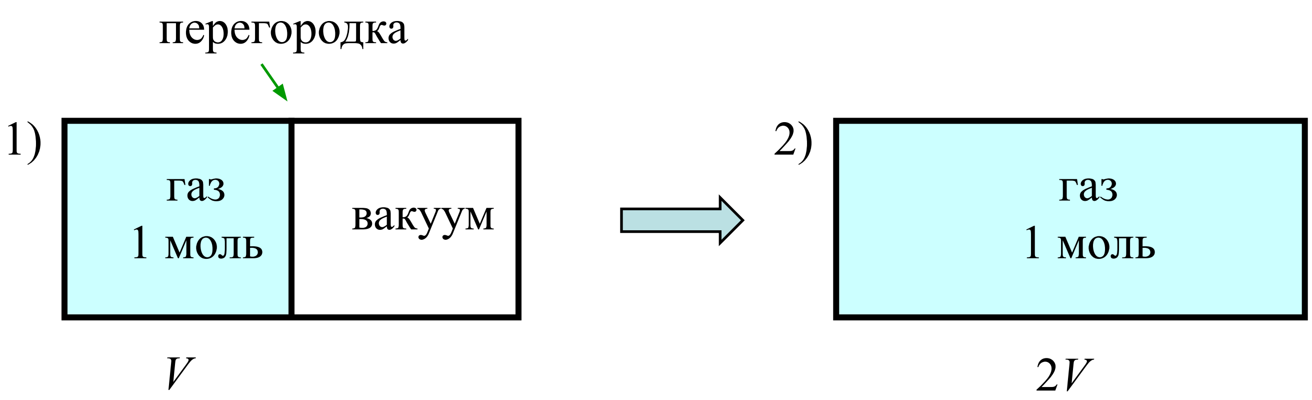
$$\boxed{\begin{aligned} S &= S_0 + C_V \ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{V}{V_0} \\ S &= S_0 + C_P \ln\frac{T}{T_0} - R\ln\frac{P}{P_0} \end{aligned}}$$

(для 1 моля)

S_0, T_0, V_0 – для стандартного состояния газа

Энтропия идеального газа

Истечение газа



$$Q,\ A = 0 \Rightarrow U_1 = U_2 \Rightarrow T_1 = T_2$$

$$\Delta S = C_V \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2}{V_1} \Rightarrow$$

$$\boxed{\Delta S = R\ln\frac{V_2}{V_1} = R\ln 2}$$

Теорема Нернста. Третье начало термодинамики

Согласно постулату об уравнении состояния $S = S(T, x)$,

где x – внешние параметры

Теорема Нернста: При $T \to 0$, $S \to S_0$

При приближении к абсолютному нулю энтропия системы стремится к значению, не зависящему от внешних параметров

<u>Следствия:</u>

1. Любая теплоемкость системы при $T \to 0$ обращается в нуль

$$C_V, C_P \ldots \to 0$$

2. Недостижимость абсолютного нуля

   Невозможно охладить тело до нулевой температуры.

Термодинамические функции

Внутренняя энергия

$$dU = TdS - PdV \quad \Longrightarrow \quad U = U(S,V)$$

S, V – естественные переменные для U

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad \Longrightarrow$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Термодинамические функции

Энтальпия (теплосодержание)

$$H = U + PV$$

$$dH = TdS + VdP \quad \Rightarrow \quad H = H(S,P)$$

S, P – естественные переменные для H

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad \Rightarrow$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

Термодинамические функции

Свободная энергия (энергия Гельмгольца)

$$F = U - TS$$

$$dF = -SdT - PdV \quad \Rightarrow \quad F = F(T, V)$$

T, V – естественные переменные для F

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad \Rightarrow$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Термодинамические функции

Энергия Гиббса

$$G = U - TS + PV$$

$$dG = -SdT + VdP \Longrightarrow G = G(T, P)$$

T, V – естественные переменные для F

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \Longrightarrow$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

Термодинамические функции

Доказательство закона Джоуля

$$dU = TdS - PdV \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

$$F = F(T,V) \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

Для идеального газа $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{P}{T} \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

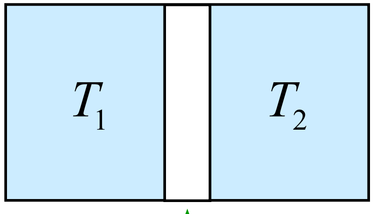
$$\boxed{U = U(T)}$$

Условия равновесия

Примеры неравновесных состояний

$T_1 > T_2$

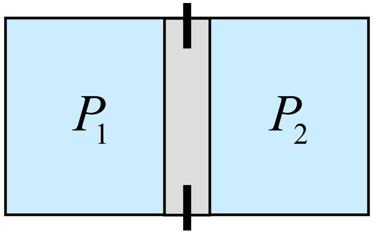
1а)



адиабатическая перегородка

$P_1 > P_2$

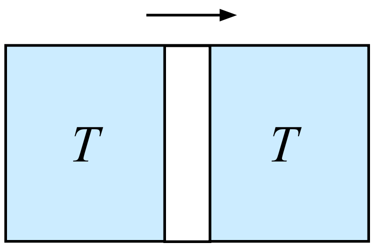
2а)



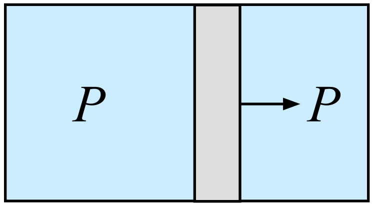
поршень

Q

1б)



2б)



Условия равновесия

$$TdS \geq \delta Q$$

$$dU = \delta Q - PdV \leq TdS - PdV \; \Big| \; -d(TS)$$

$$dU \leq TdS - PdV \; \Big| \; -d(TS + PV)$$

$$dF \leq -SdT - PdV$$

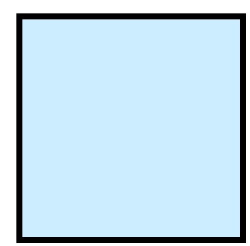
$$dG \leq -SdT + VdP$$

Замкнутая система $Q = 0, \quad V = \text{const}$

$$dS \geq 0$$

При равновесии $S = \max$

$Q = 0, \quad V = \text{const}$



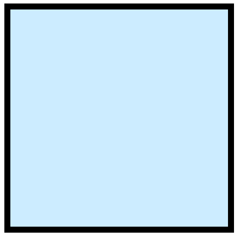
Условия равновесия

Незамкнутая система $T = \text{const}, \quad V = \text{const}$

$$dF \le 0$$

При равновесии $\boxed{F = \min}$

$T = \text{const}, \quad V = \text{const}$



Незамкнутая система $T = \text{const}, \quad P = \text{const}$

$$dG \le 0$$

При равновесии $\boxed{G = \min}$

$T = \text{const}, \quad P = \text{const}$